МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Київський національний університет імені Тараса Шевченка
Фізичний факультет
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

Синтез високоентропійних оксидів зі структурою шпінелі

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 104 Фізика та астрономія
Освітня програма: Фізика

Кваліфікаційна робота бакалавра
студента 4 року навчання
Сергія СЛІВІНСЬКОГО

Науковий керівник:
доктор фізико-математичних наук, професор, професор кафедри фізики металів
Михайло СЕМЕНЬКО

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів та рекомендована до захисту на ЕК, протокол №11 від «15» червня 2023 р.

Завідувач кафедри фізики металів Василь КУРИЛЮК

Київ – 2023

ВИТЯГ

з протоколу №_____

засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент Слівінський Сергій виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою_____.

Голова ЕК _____

«____»_____2023 р.

АНОТАЦІЯ

Сергій СЛІВІНСЬКИЙ. Синтез високоентропійних оксидів зі структурою шпінелі.

Кваліфікаційна робота бакалавра за спеціальністю 104 Фізика та астрономія, освітня програма «Фізика». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2023.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Михайло СЕМЕНЬКО, професор кафедри фізики металів.

Високоентропійні оксиди є відносно новим класом матеріалів, які характеризуються складною структурою і унікальними властивостями. Одним з типів структури ВЕО є структура шпінелі, яка також викликає особливий інтерес з точки зору її властивостей і потенційного застосування у різноманітних сферах людської діяльності. У даній роботі було використано методику синтезу високоентропійних оксидів зі структурою шпінелі, яка включала в себе підготовку початкових реагентів, їх змішування та високотемпературну обробку. Було синтезовано ВЕО зі структурою шпінелі загального виду $M_{2}^{3+}R_{1-x}^{2+}$, де $M^{3+} = Cr^{3+}$ та a^{3+}, $R = Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ та показано, що утворення структури шпінелі визначається розмірним фактором та/або стійкістю вихідних оксидів Me_2O_3 і при високотемпературній обробці системи з $Me^{3+} = Sc^{3+}, Y^{3+}$ та In^{3+} утворюється суміш чистого Me_2O_3 та R-ВЕО, що має структуру кам'яної солі.

Ключові слова: високоентропійний оксид, синтез, структура шпінелі, метод Рітвельда.

SUMMARY

Serhii SLIVINSKYI. Synthesis of high-entropy oxides with a spinel structure *Bachelor qualification work on the specialty 104 Physics and Astronomy, educational program «Physics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Metal Physics Department. – Kyiv. –2023.*

Research supervisor: Doctor of Physico-Mathematical Sciences, Professor Mykhailo SEMEN'KO, Professor.

High-entropy oxides are a relatively new class of materials characterized by a complex structure and unique properties. One type of HEO structure is the spinel structure, which also causes particular interest from the point of view of its properties and potential applications in various spheres of human activity. In this work, the method of synthesis of high-entropy oxides with a spinel structure was used, which included the preparation of initial reagents, their mixing, and high-temperature treatment. HEO with a spinel structure of the general form $Me^{3+}_{2}R^{2+}_{1}{}_{x}$, where $Me^{3+} = Cr^{3+}$ and Ga^{3+}, $R = Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$, was synthesized and it was shown that the formation of the spinel structure is determined by the size factor and/or the stability of the initial oxides Me_2O_3 and during using high-temperature treatment of the system with $Me^{3+} = Sc^{3+}, Y^{3+}$ and In^{3+} a mixture of pure Me_2O_3 and R-HEO is formed, which has a rock salt structure.

Key words: high-entropy oxide, synthesis spinel type structure, the Rietveld method.

ЗМІСТ

ВСТУП 3
І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД 5
1.1. Концепція ентропійної стабілізації та високоентропійні оксиди 5
1.2. Типи ВЕО, їх загальні властивості та приклади застосування 7
1.3. Загальні відомості про структуру шпінелі 9
1.4. Синтез ВЕО зі структурою шпінелі 10
ІІ. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ 13
2.1. Метод синтезу зразків 13
2.3. Методика дифракційних досліджень 14
2.3. Обробка дифракційних спектрів методом Рітвельда 14
ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ 17
3.1. Структурно-фазовий склад синтезованих зразків 17
3.2. Обговорення отриманих результатів 25
ВИСНОВКИ 28
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ 29

ВСТУП

Сучасний розвиток науки та технологій потребує нових матеріалів з широким комплексом різноманітних властивостей. Тому їх пошуки – досить актуальна задача сучасного фізичного матеріалознавства. Серед задач, що вирішуються в процесі такого пошуку, є використання нових, нетрадиційних методів та підходів, що дозволяють отримувати певні типи матеріалів з новими структурами, властивостями та функціональними можливостями.

Зовсім нещодавно було встановлено, що проста конфігураційна ентропія може бути дієвим методом регулювання структури багатокомпонентних систем, незважаючи на те, що ентропія є мірою невпорядкованості системи. Близько десяти років тому були отримані нові типи металічних сплавів, які в подальшому отримали назви високоентропійні сплави або скорочено ВЕСи. За цей час було отриману цілу низку таких типів матеріалів різних складів, досить простою структурою, властивості яких змінюються в широких межах. В багатьох випадках такі властивості значно кращі за властивості традиційних сплавів, або доповнюють їх. Це відкриває перспективи застосування таких сплавів для різних цілей і на сьогодні вже відомі приклади їх використання в промисловому виробництві.

Дещо пізніше було встановлено, що високоентропійний принцип є певним чином універсальний принцип формування відомих сполук з відомими структурами, але принципово новими підходами до складу таких матеріалів, що повинен задовольняти принцип досягнення високої конфігураційної ентропії. Дещо пізніше, після ВЕСів було отримано оксидні сполуки, які отримали назву високоентропійні оксиди (ВЕО). Пізніше було синтезовано цілу низку інших хімічних сполук. В основі їх покладено наявність великої кількості (щонайменше п’яти) однотипних складових з вмістом, близького до еквіатомного. Конфігураційна ентропія, яка висока при такій умові, стабілізує певний тип структури в якій однотипні складові розміщені статистично рівномірно по відведених для них положеннях. Так, в першому синтезованому ВЕО складу $Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$ катіони

статистично рівномірно розподілені по катіонним положенням структури кам'яної солі. Пізніше було синтезовано і інші типи структур (вюрцити, перовскіти, шпінелі та ін.) для яких виявилось, що забезпечення високої конфігураційної ентропії дозволяє стабілізувати певний тип структури, якщо висока ентропійна конфігурація створена лише для певного типу катіону. Для прикладу, в структурі перовскіту складу $Me1^{2+}Me2^{4+}O_3^{2-}$ «високоентропійний» (багатокомпонентний) склад лише на одному катіонному місці (або $Me1$ або $Me2$) дозволяє стабілізувати структуру перовскіту при умові однакового заряду таких катіонів та їх близьких розмірах. Подібний випадок має місце і для структури шпінелі складу $Me1_2^{3+}Me2^{2+}O_4^{2-}$. Варіювання складу таких структур, різні «високоентропійні» положення та склад дозволяють отримувати відомі типи структур, але з принципово новими властивостями, які не притаманні жодному з представників такого складу сполук.

Оскільки це питання порівняно нове і вивчено слабко, то постійно ведуться пошуки нових складів матеріалів як для визначення їх перспектив застосування для різних цілей, так і для цілеспрямованого варіювання та оптимізації певним типом обраних властивостей.

Метою даної роботи є пошук нових ВЕО зі структурою шпінелі, в яких бажаний структурний тип може бути досягнутий для різних трьохвалентних катіонів $Me1^{3+}$ при умові багатокомпонентного, «високоентропійного» другого двохвалентного катіону. В якості останнього було використано катіонну групу $Co_{0.2}^{2+}Cu_{0.2}^{2+}Mg_{0.2}^{2+}Ni_{0.2}^{2+}Zn_{0.2}^{2+}$, яка не тільки є складовою першого синтезованого ВЕО зі структурою кам'яної солі, але й у багатьох випадках дає бажаний високоентропійний ефект і для ВЕО з іншими типам структури.

І. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Концепція ентропійної стабілізації та високоентропійні оксиди

Принцип стабілізації ентропії є ключовим у створенні матеріалів та регулюванні їх структури такого відносного нового класу, як високоентропійні сплави (ВЕСи) [1,2]. Вперше про ВЕСи повідомили Yeh *et al.* у 2004 р. [2]. ВЕСи - це сплави п'яти або більше основних металевих елементів. Було показано, що деякі ВЕСи мають бажані механічні властивості, такі як висока міцність, жаростійкість та інші [3]. У 2015 році Rost *et al* за тим самим принципом, за яким було створено ВЕСи, синтезували перший високоентропійний оксид (ВЕО), який складався з п’яти оксидних елементів, що утворювали твердий розчин $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ з однофазною структурою кам’яної солі ($R-$ ВЕО, від $Rocksal-$ високо–ентропійний оксид). Ця робота стала доказом стабілізації ентропією, оскільки відсутність будь-якого з п’яти прекурсорів оксиду $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ призводить до утворення багатофазного зразку [4]. $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ є багатокомпонентним однофазним матеріалом і його катіонні складові невпорядковані по катіонним положенням структури $NaCl$. Однак, на відміну від ВЕСів, $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ містить упорядковану аніонну підґратку [5,6].

Згідно вільної енергії Гіббса було показано, що, як і у ВЕСах, у ВЕО важливу роль відіграє роль стабілізації ентропією. Рівняння вільної енергії Гіббса :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.1}$$

Збільшення ентропійного внеску при невпорядкованій структурі зменшує ΔG і стабілізує однофазну структуру в багатокомпонентних оксидах або

металевій системі. У такому випадку ΔS – ентропія змішування, яка визначається за формулою

$$\Delta S_{mix} = - R \sum_{i=1}^{N} c_i ln\, c_1 \quad (1.2),$$

де R - універсальна газова стала, N - кількість компонентів, c_i - атомна частка i-го компонента [7]. Відповідно до (1.2), збільшення кількості компонентів призводить до збільшення ΔS_{mix}, яке для заданої кількості компонентів має максимальне значення, якщо всі компоненти мають однакову атомну частку, тобто суміш є еквімолярною [5].

Варто зазначити, що повний термодинамічний критерій утворення високоентропійних матеріалів доцільно розглядати з точки зору не тільки за рахунок збільшення ΔS_{mix}, але і за рахунок ентальпії змішування ΔH_{mix} [5-6]:

$$\Delta G = (\Delta H)_{mix} + TR \sum_{i=1}^{N} c_i ln\, c_1 \quad (1.3)$$

З формули для вільної енергії Гіббса видно, що зменшення ентальпії ΔH також є важливим фактором фазової стабільності. Вважається, що утворення високоентропійної сполуки можливе тільки якщо $S_{mix} \geq 1.5R$ і значення T є достатньо високим, тобто коли $T(\Delta S)_{mix}$ буде достатньо великою, щоб домінувати у складовій вільної енергії і переважати $(\Delta H)_{mix}$. Отже, високі значення T є необхідними для утворення однофазних систем; при кімнатній температурі багато цих систем мають розглядатися як метастабільні. Однак, декілька досліджень показали, що критерій ($\Delta S_{mix} \geq 1.5R$) є лише необхідною умовою і не гарантує утворення однофазного матеріалу [8,9]. У багатьох випадках виграш від конфігураційної ентропії недостатній для того, щоб компенсувати ΔH_{mix} і, як результат, отримуються проміжні продукти з більш

оптимальними (мінімальними) ентальпіями. Щоб утворився ВЕО, ентальпія утворення має бути достатньо малою, щоб її переважила конфігураційна ентропія ΔS_{mix} [9-10].

1.2. Типи ВЕО, їх загальні властивості та приклади застосування

Як було зазначено вище, *Rost et al.* відкрили можливість об'єднати в еквівалентному співвідношенні 5 різних катіонів в однофазну оксидну систему і визначили це як "ентропійно-стабілізований оксид" через очевидний ентропійно-рушійний структурно-стабілізуючий ефект [4]. В подальших публікаціях *Bérardan et al.*, аналогічно до ВЕСів, була встановлена більш загальна номенклатура ВЕО для класифікації багатокомпонентних еквіатомних оксидних систем [10]. На основі особливостей їх структури, ВЕО можна розподілити на 8 груп : R-ВЕО, біксбіти, ВЕО типу пірохлор, магнітоплюмбіти [4], флюорити [11], шаруваті O3-типу [13], перовскіти [14] і шпінелі [15]. Структури деяких найпоширеніших типів ВЕО наведені на рис. 1.1 [9]:

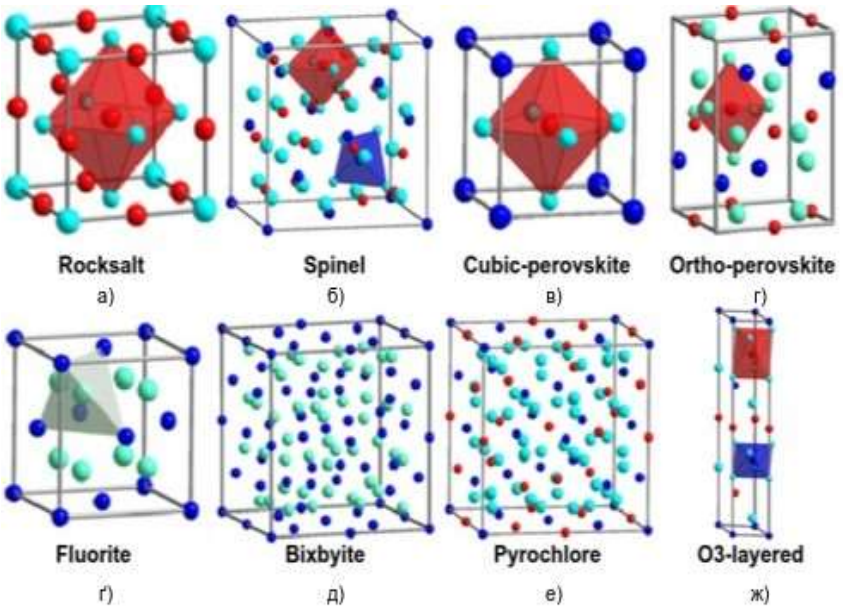

Рис. 1.1. Кристалічні структури типу кам'яна сіль (а), шпінель (б), кубічний та орторомбічний перовскіти (в,г), флюорит (ґ), біксбіт (д), пірохлор (е) та шаруватий ВЕО O3-типу (є)

Наразі поряд із пошуками нових методів синтезу ВЕО, перелік яких продовжує збільшуватись, все ще є актуальним дослідження нових складів і типів кристалічної структури для даного виду матеріалів, оскільки взаємодія між різноманітними складовими елементами може стати приводом до безпрецедентних властивостей, які не можуть спостерігатися у відповідних бінарних сполук. Було показано, що налаштування функціональних властивостей ВЕО можливе завдяки модифікації катіонного складу даного матеріалу, що дає можливість використовувати їх у різноманітних сферах [16-19].

Наприклад, нещодавно ВЕО були досліджені на предмет їх застосування як електродних матеріалів для Li/Na-іонних акумуляторів, твердих електролітів і електродних матеріалів для літій-сірчаних акумуляторів. Потрібні для цього критерії, такі як висока електроємність, висока електронна провідність, висока іонна провідність тощо, задовольняються за рахунок можливості модифікації катіонного складу ВЕО [20].

Варто зазначити, що також перспективним напрямком в дослідженні ВЕО є їх магнітні властивості [16-21]. Наприклад, у R-ВЕО і P-ВЕО (перовскіти) було ідентифіковано кілька відмінних магнітних особливостей – дальнє магнітне впорядкування, незважаючи на хімічний безлад, та поступові магнітні переходи і короткочасні кореляції, що значно перевищують температуру магнітного переходу. Крім того, конкуруючі магнітні взаємодії в P-HEO з невпорядкованою B-підґраткою призводять до дуже локального магнітного розділення фаз, що призводить до значного ступеня внутрішнього вертикального обмінного зміщення. Така інкапсуляція різних магнітних і спінових електронних станів в одній кристалографічній структурі P-HEO, безумовно, спонукає до подальших досліджень [21].

Узагальнюючи, однозначно варто сказати, що унікальність такого виду функціональних матеріалів, як ВЕО, не обмежується лише вище зазначеними властивостями, оскільки для різних класів ВЕО досі повідомляється про

широкий спектр електрохімічних, оптичних, механічних, термічних, каталітичних та інших властивостей [21].

1.3. Загальні відомості про структуру шпінелі

ВЕО типу шпінелі мають структуру типу $X^{2+}Y_2^{3+}O_4^{2-}$ і порівняно складну кубічну комірку з просторовою групою $Fd3m$. Кристал шпінелі має ГЦК-комірку, у вузлах якої розташовані аніони, що утворюють щільну тришарову упаковку, а катіони випадково заповнюють частково утворені аніонами проміжки між вузлами. Елементарна комірка – куб з подвоєним ребром: комірка складається з 8-ми катіонів X, 16-и катіонів Y та 32-х аніонів Y, що займають різні за оточенням (тетраедричні та октаедричні) пустоти : координаційним багатогранником для катіонів X є тетраедр, для катіонів Y – октаедр. Структура шпінелі зображена на рис.1.2 [22]

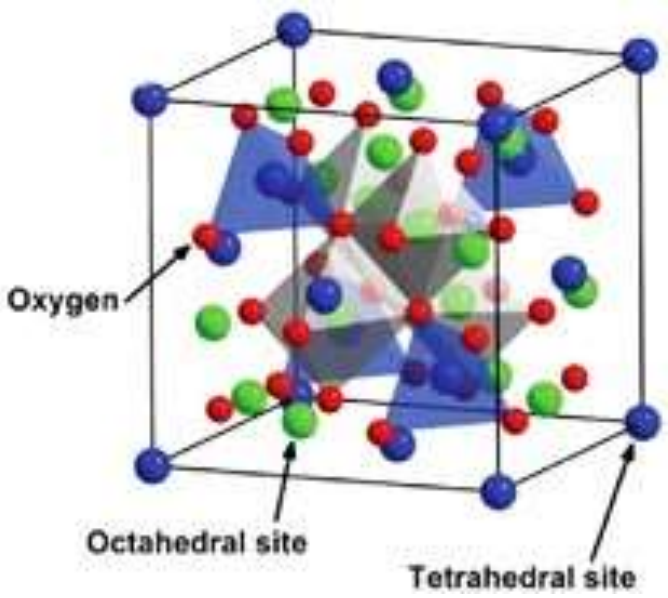

Рис.1.2. Типова структура шпінелі : червоні позначки – аніони O^{2-}, сині – X-катіони, зелені – Y-катіони.

Першим ВЕО зі структурою шпінелі був багатокомпонентний оксид $(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$ [15]. Він синтезований дещо пізніше ВЕО зі структурою кам'яної солі, а його катіонні складові є складовими досить добре відомого ВЕСу з ГЦК структурою складу$Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2}$. Загальна формула цього ВЕО може бути записана у вигляді Me_3O_4, яку можна поставити у відповідність простим оксидам таким як Co_3O_4 та Fe_3O_4, які при певних умовах також формують структуру типу шпінелі. Більш звичною хімічною формулою структури шпінелі є формула, записана у вигляді $Me1_2Me2O_4$ в якій $Me1$ є катіон з зарядним станом 3+, а $Me2$ – катіон з зарядним станом 2+. Формування структури шпінелі в простих оксидах Co_3O_4 та Fe_3O_4 зумовлено здатністю іонів Co та Fe мати зарядовий стан 2+ та 3+, що є однією з умов утворення структури шпінелі. Отже, синтез ВЕО $(Co_{0.2}Cr_{0.2}Fe_{0.2}Mn_{0.2}Ni_{0.2})_3O_4$ зі структурою шпінелі є наслідком багатовалентності катіонних складових та близький їм розмір [15].

Параметр комірки для всіх шпінельних складів змінюється в межах від 0.81 до 0.86 нм, що типово для більшості простих шпінельних структур на основі перехідних металів. Ця особливість зумовлена незначною відмінністю в іонних радіусах складових, що використані для синтезу.

Щодо застосування, то цим матеріалам пророкують застосування перш за все як магнітні матеріали [2,17,5,6], матеріали з особливими електричними властивостями [8,9], матеріали, перспективні для літієвих акумуляторів [10] та матеріали для каталізу [4].

1.4. Синтез ВЕО зі структурою шпінелі

На сьогодні було синтезовано досить багато ВЕО зі структурою типу шпінелі, ознайомитись зі складами таких матеріалів та відповідними методами синтезу можна у таб.2.1.

Таблиця 2.1

№ п/п	Склад	Метод синтезу	Температура синтезу($^{\circ}C$)	Параметр комірки (нм)	Посилання
1	$(CoCrFeMnNi)_3O_4$	Твердофазний, з оксидів	1050	0.85539(25)	[15]
2	$(CoCrFeMnNi)_3O_4$	Метод горіння розчинів, з нітратів	400-800	0.8354-0.8287	[2]
3	$(MgFeCoNiCu)Fe_2O_4$ $(MgCoNiCuZn)Fe_2O_4$ $(MgMnCoNiCu)Fe_2O_4$ $(MnFeCoNiCu)Fe_2O_4$ $(CoCrFeMnNi)_3O_4$ $(MgCoNiCuZn)Cr_2O_4$ $(MgFeCoNiCu)Cr_2O_4$ $(MgMnCoNiCu)Cr_2O_4$	Твердофазний, з оксидів	1250	-	[17]
4	$(MgCoNiCuZn)Al_2O_4$	Твердофазний, з оксидів	1600	-	[17]
5	$(CoCuFeMnNi)_3O_4$	Піроліз водних розчинів ацетатів	до 1000	0.825421	[4]
6	$(CrFeMnCoNi)_3O_4$ $(CrFeMnNiZn)_3O_4$ $(CrFeMnCoZn)_3O_4$	Метод горіння розчинів, з нітратів	600	0.8345 0.8327 0.8321	[5]
7	$(MgCoNiCuZn)Al_2O_4$	Твердофазний, з оксидів	?	0.80829(1)	[6]
8	$(CoMgMnNiZn) - -(AlCoCrFeMn)_2O_4$	Твердофазний, з оксидів	1500	0.83207(10)	[7]
9	$(FeCoCrMnZn)_3O_4$	Твердофазний, з оксидів	800-1000	0.8399	[8]
10	$(ZnFeNiMgCd)Fe_2O_4$	Осадження з розчинів сульфідів та нітратів	520	0.845	[9]
11	$(ZnFeNiMgCd)Fe_2O_4$	Твердофазний, з оксидів	1000	-	[10]

З наведених у таблиці даних слідує досить широке різноманіття складів зі структурою шпінелі. Серед методів отримання слід виділити таку особливість, що метод твердофазного синтезу потребує більш високих температур, ніж методи з використанням сумішей розчинних солей, для яких температура синтезу може бути знижена до $400\,^{\circ}C$. Варто зазначити, що температура твердофазного синтезу для сполук загального складу Me_3O_4 або $Me1_1Me2_2O_4$ з одночасно багатокомпонентними складовими Me1 та Me2 є дещо нижчою (біля $1000\,^{\circ}C$), ніж ВЕО у яких Me2 є одним трьохвалентним металом ($1250\,^{\circ}C$ і вище). Такий фактор може бути обумовлений вищим значенням питомої ентропії в першому випадку.

З наведених складів слідує, що для цих матеріалів використовується багатокомпонентна катіонна складова $(CoMgMnNiZn)^{2+}$ або подібна складова (зі зміною лише одного компонента), яка є основою першого синтезованого ВЕО зі структурою кам'яної солі. Подібне має місце і для ВЕО для інших типів структур, таких як перовскіти.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Метод синтезу зразків

У даній роботі було синтезовано зразки загального складу $Me_2R_1O_x$, де у якості Me було використанні іони та $Me^{3+} = Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}$ та Y^{3+}, а в якості R – катіонна складова, яка є основою ВЕО складу $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$. Одержання зразків проводилось методом твердофазного синтезу. Для цього було використано трьох валентні оксиди $Al_2O_3, Sc_2O_3, Cr_2O_3, Ga_2O_3, Y_2O_3, In_2O_3$ та двохвалентні оксиди CoO, uO, MgO, NiO, ZnO з чистотою не гірше ніж 99. 99%.

Для синтезу кожної із систем було проведено попередні розрахунки, у яких було враховано частки катіонів кожного типу, які необхідні для утворення ВЕО зі структурою шпінелі. Загальна маса наважки для кожного складу становила 2 г. Зважування проводили на електронних вагах ВЛР-200 з точністю до 0.001 мг, тому похибка при зважуванні була несуттєвою і не мала значного впливу на склад.

Після зважування відповідна суміш порошків оксидів протягом щонайменше 15 хвилин була перетерта в агатовій ступці до отримання рівномірного розподілу компонент та подрібнення матеріалу. Після цього порошок засипався в посудину, виготовлену з Al_2O_3, і відпалювався на повітрі в печі типу СНОЛ з можливістю автоматичної підтримки температури. Хоча за технічною документацією максимальна температура, яка рекомендована для роботи цих печей складає $t_{max} = 1200^{\circ}C$, в роботі відпал проводився при максимальній температурі $t = 1100^{\circ}C$, щоб не перевантажувати піч.

Сумарний час відпалу зразків складав 12-15 годин. Такий час досягався шляхом накопичення часу відпалів з інтервалами, що становили 4-5 годин. Після кожного інтервального відпалу зразки перетирали і з отриманого матеріалу відбирався тестовий зразок для дослідження його дифрактограми.

Завантаження зразків проводилось в піч, розігріту до режимної температури. А після кожного інтервалу відпалу зразки витягувались із печі та гартувались на повітрі для збереження ефекту високої ентропії.

2.3. Методика дифракційних досліджень

Рентгенівські дослідження синтезованого зразка проводились на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі **ДРОН-4-07**. При дослідженні було використано фільтроване (без β - складової) $Cu_{K_{\alpha_{1,2}}}$ яке емітувалось відповідним типом трубки. Режим роботи трубки: напруга – 30 кВ, струм – 20 мА.

Дифрактограми записувались у дискретному режимі з кроком сканування $2\theta = 0.05^{\circ}$. Після завершення роботи формувався файл даних в якому в двох стовпчиковому форматі записувався кут 2θ та інтенсивність I.

Подальша обробка проводилась шляхом порівняння одержаних дифрактограм з шаблонними дифрактограмами оксидів, шпінелей, ВЕО зі структурою $NaCl$ та дифрактограмами, одержаними в попередніх до даного інтервалів відпалів. Саме таке порівняння було індикатором завершення відпалу. Приймалося, що відпал завершився (фазовий склад досяг рівноважного), якщо кількість, положення та відносні інтенсивності дифракційних максимумів візуально не змінювались. Подальший аналіз проводився з використанням повнопрофільного методу Рітвельда.

2.3. Обробка дифракційних спектрів методом Рітвельда

Уточнення даних про кристалічну структуру за дифракційними даними, зокрема за даними порошкової дифракції, є досить складним завданням. Частково це зумовлено перекриванням відбиттів від однієї або різних фаз, а частково – приладовими ефектами (ширина пучка, не ідеальність фокусування, наявність флюоресцентного випромінювання, відсутність ідеальної монохроматичності пучка, наявність текстури,

поглинання в зразку тощо). Серед методів, що дозволяють отримати дані про кристалічну структуру, є метод Рітвельда, який і використовується у даному дослідженні для уточнення структури синтезованих зразків.

В даній роботі використано такий метод на базі програмного забезпечення **FullProf**, який доступний у вільному доступі і досить широко використовується науковцями. При необхідності, особливо у випадку багатофазних зразків, було використано подібне програмне забезпечення – оригінальна розробка кафедри фізики металів – яке крім методу Рітвельда давало можливість проводити фазовий аналіз з використанням доступної бази даних про кристалічні структури. FullProf дає можливість проводити аналіз тільки якщо відомий склад зразків.

Суть методу Рітвельда базується на порівнянні теоретичної та експериментальної дифрактограм матеріалу зі структурою заданого типу і зведенні до мінімуму різниць між кожною парою точок розрахованої і експериментальної дифракційної картини методом найменших квадратів шляхом зміни і уточнення параметрів моделі, що показуються мінімальними значеннями R - факторів – факторів розбіжності. Уточнення по певному параметру вважалось завершеним, якщо такі фактори не змінювались (для даної вибраної кількості циклів, робота програми завершувалась вже на першому циклі)

Для опису профілю дифракційної лінії вводяться аналітичні функції, що характеризуються кількома додатковими параметрами, які уточнюються разом зі структурними параметрами. Відповідно замість відносно малої кількості інтегральних інтенсивностей дифракційних ліній, кількість яких зазвичай не дозволяє уточнити структурні параметри всіх атомів методом найменших квадратів, в порошковій дифрактограмі використовується велика кількість незалежних вимірювань. Це дозволяє отримати максимум інформації, що міститься в даних порошкового рентгенодифракційного експерименту, і уточнити як структурні параметри, так і параметри профілю

лінії та фону. Детально ознайомитись з принципами роботи даного методу можна за посиланням [31].

В даній роботі аналіз проводили з використанням профільної функції Фойгта :

$$(x; \sigma, \gamma) = \int_{-\infty}^{\infty} G(x'; \sigma) L(x - x'; \gamma) dx' \qquad (2.1)$$

де $G(x; \sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})$ – профіль Гауса,

$(x; \gamma) = \frac{\gamma/\pi}{x^2 + \gamma^2}$ – профіль Лоренца,

$\gamma = HWHM = \frac{FWHM}{2}$ – половина ширини на половині висоти піку

Розрахунки проводили з урахуванням наявності α_1 та α_2 складових у рентгенівському випромінюванні, інтенсивність яких відноситься як 2:1. Дані про кристалічну структуру бралися з загальнодоступної кристалографічної бази даних. Для цього знаходився файл з розширенням **.cif**, що містить інформацію про відповідну або подібну структуру. Після цього, при необхідності, вносились зміни в такий файл для конкретного типу синтезованої системи, особливо коли в якості певної складової для даної кристалічної структури використано багатокомпонентну складову. В подальшому проводилось уточнення з використанням рекомендацій по порядку уточнення, що міститься в [31].

ІІІ. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Структурно-фазовий склад синтезованих зразків

Результати рентгенівських дифракційних досліджень системи $M_{e}^{3+}{}_{2}R^{2+}O_{x}$ для $Me^{3+} = Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}$ та Y^{3+} показано на рис.3.1-3.5. На рис.3.6 показано дифрактограму для зразка складу $I_{n}^{3+}{}_{2}R^{2+}O_{y}{}_{x}$, де y досить мале і складає менше 0.1. На деяких з цих рисунків зображено результати аналізу Рітвельда, який був проведений з використанням структури шпінелі (рис.3.3 та 3.4 для $M_{e}^{3+} = C_{r}^{3+}$ та $_{a}^{3+}$), чистих оксидів $Sc_{2}O_{3}$, $Y_{2}O_{3}$ та $In_{2}O_{3}$ (рис.3.2, 3.5 та 3.6). Тут же показано і криві різниці між апроксимаційною та експериментальною кривими.

Синтез зразків загального складу $Al_{2}R_{1}O_{x}$

Дифракційна картина суміші загального складу $Al_{2}R_{1}O_{x}$ після відпалу при максимальній температурі $= 1100^{\circ}C$ показано на рис.3.1. Аналіз цієї дифракційної картини показав, що структура шпінелі при такій температурі синтезу не утворюється. Порівняння цієї дифракційної картини з дифракційними картинами від оксиду $Al_{2}O_{3}$ та ВЕО складу $R = Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ (дифрактограми 2 та 3, відповідно) дає підставу припустити наявність у зразку $Al_{2}R_{1}O_{x}$ залишків фази α–$Al_{2}O_{3}$ (позначено (+)) зі структурною модифікацією корунду та ВЕО (позначено (!)) зі структурою кам‘яної солі. Всі інші дифракційні максимуми свідчать про утворення додаткової фази (фаз), ідентифікацію якої (яких) не проводили, але ця фаза (фази) не є структурою шпінелі.

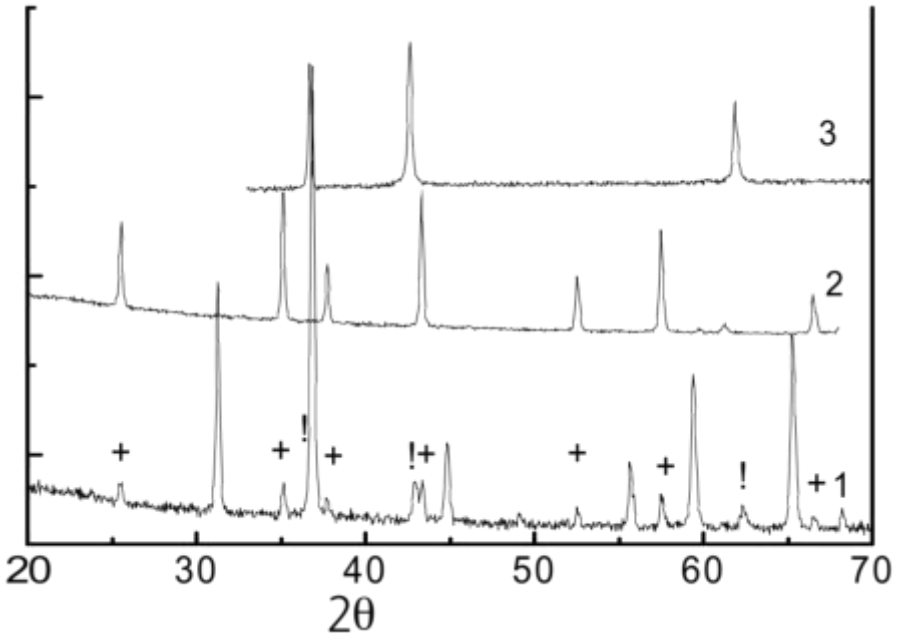

Рис.3.1. Дифрактограма від зразку складу $Al_2R_1O_x$ (дифрактограма 1), Al_2O_3 (дифрактограма 2) та від ВЕО складу $R = Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$ (дифрактограма 3).

Синтез зразків системи загального складу $Sc_2R_1O_x$.

Дифрактограма цієї системи після завершення процедури синтезу показана на рис.3.2. (значки на графіку 1). Більшість дифракційних максимумів цієї дифрактограми вдається досить добре наблизити з використанням повнопрофільного аналізу Рітвельда та даних про структуру чистого оксиду Sc_2O_3. Останній оксид утворює ОЦК кристалічну комірку, що відноситься до просторової групи симетрії $Ia\bar{3}$. Параметр комірки, утвореної при синтезі структури, за результатами аналізу Рітвельда складає $a = 0.98431(92)$нм, що узгоджується з параметрами комірки чистого оксиду Sc_2O_3 (значеннння a знаходиться в межах від 0.98430 до 0.98432 нм). На різниці між експериментальною дифрагованою інтенсивністю (I_{exp}) та обчисленою за методом Рітвельда ($I_{обч}$) (графік 2) досить чітко видно два інтенсивні максимуми, які не можуть бути віднесені до максимумів оксиду

Sc_2O_3. Порівняння їх положення та інтенсивностей з дифракційною картиною від R-BEO (графік 3) дає підставу вважати, що ці максимуми утворені при дифракції від ГЦК фази зі структурою $NaCl$, яка утворюється в процесі відпалу системи.

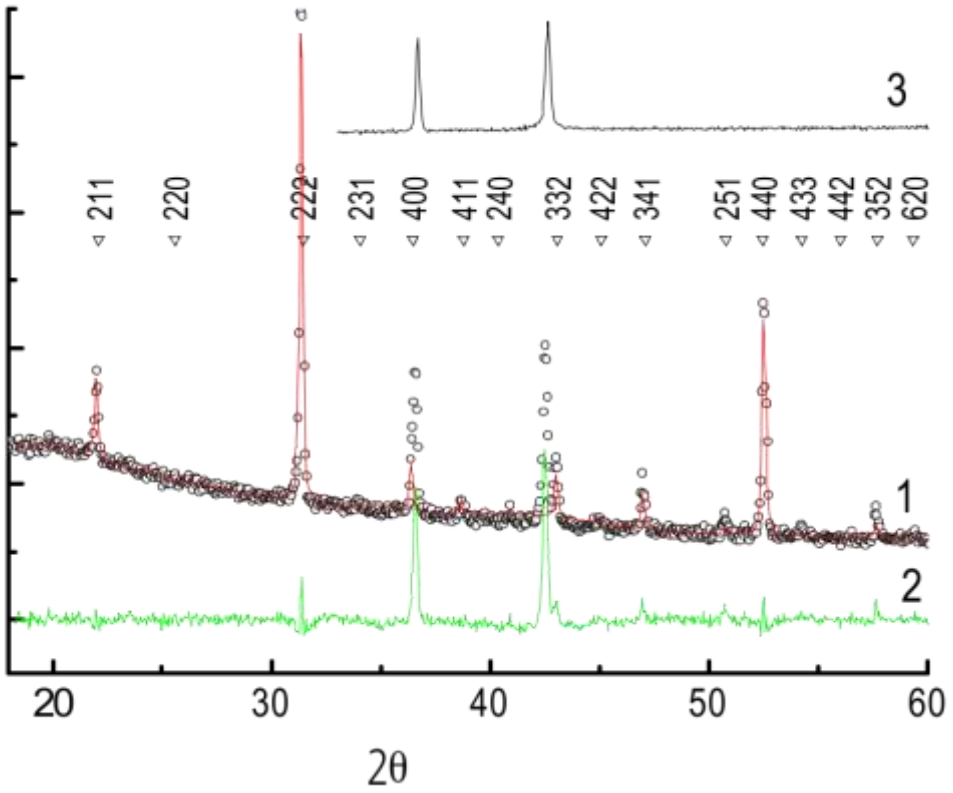

Рис.3.2. Результати досліджень системи складу $Sc_2R_1O_x$: 1 – дифрактограма від зразка після відпалу при $1100\,^{\circ}C$ (значки) та результат аналізу цієї дифрактограми з використанням методу Рітвельда (червона лінія); 2 – різниця між експериментальними та обчисленими інтенсивностями (зелена лінія); 3 – фрагмент дифрактограми від BEO складу $R = Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$; світлі трикутники – положення дифракційних максимумів та їх індекси для оксиду Sc_2O_3 з просторовою групою $Ia\bar{3}$.

Дифрактограма цієї системи після завершення процедури синтезу показана на рис.3.3. (значки на графіку 1). Аналіз Рітвельда дав можливість описати дифракційну картину з використанням даних про структуру шпінелі (ПГС $Fd\bar{3}$) з параметром комірки $a = 0,83180(15)$ нм (червона лінія на графіку 1). Графік 2 на рис.3.3 є різницева крива між експериментальною дифрагованою інтенсивністю (I_{exp}) та обчисленою за методом Рітвельда ($I_{обч}$). З цього графіка видно, що має місце досить добре узгодження між експериментальною та розрахунковими залежностями інтенсивностей. Незначні флуктуації в області піків з великою інтенсивністю можуть розглядатися як результат неповної відповідності обраної форми профілю дифракційних максимумів та їх параметрів реальним результатам експерименту. Зазвичай такі флуктуації є типові при аналізі Рітвельда.

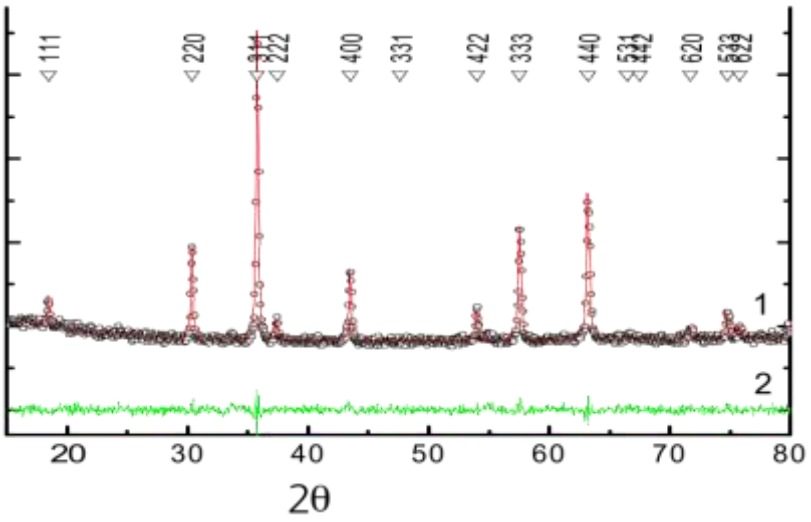

Рис.3.3. Результати досліджень системи складу $Cr_2R_1O_x$: 1 – дифрактограма від зразка після відпалу при $1100^{\circ}C$ (значки) та результат аналізу цієї дифрактограми з використанням методу Рітвельда (червона лінія); 2 – різниця між експериментальними та обчисленими інтенсивностями (зелена лінія); світлі трикутники – положення дифракційних максимумів та їх індекси для структури шпінелі з просторовою групою $Fd\bar{3}$.

Синтез зразків системи загального складу Ga_2RO_x

Дифрактограма цієї системи після завершення процедури синтезу показана на рис.3.4. (значки на графіку 1). Аналіз Рітвельда дав можливість описати дифракційну картину з використанням даних про структуру шпінелі (ПГС $Fd\bar{3}$) з параметром комірки $= 0,82991(89)$ нм (червона лінія на графіку 1). Як і на рис.3.3, графік 2 на рис.3.4 є різницева крива ($I_{exp} - I_{обч}$). З цього графіка видно, що має місце досить добре узгодження між експериментальною та розрахунковими залежностями інтенсивностей.

На відміну від системи $CrRO_x$, в системі $GaRO_x$ на дифрактограмі спостерігаються піки незначної інтенсивності (показані стрілками на рис.3.4), які можуть свідчити про наявність незначної кількості домішкових фаз, що утворюються внаслідок синтезу зразка цієї системи. Через низьку інтенсивність цих дифракційних максимумів, ідентифікація домішкової фази, що утворилася в результаті такого синтезу, практично неможлива. Але порівняння інтенсивностей цієї фази та шпінельної фази Ga_2RO_x дає підставу вважати, що основною фазою в результаті синтезу є шпінельна фаза складу, близького до складу Ga_2RO_4.

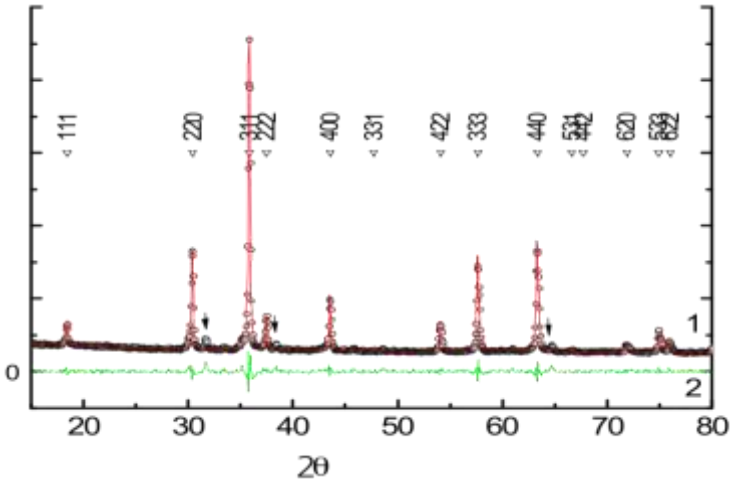

Рис.3.4. Результати досліджень системи складу Ga_2RO_x: 1 – дифрактограма від зразка після відпалу при $1100^{\circ}C$ (значки) та результат аналізу цієї дифрактограми з використанням методу

Рітвельда (червона лінія); 2 – різниця між експериментальними та обчисленими інтенсивностями (зелена лінія); світлі трикутники – положення дифракційних максимумів та їх індекси для структури шпінелі з просторовою групою $Fd\bar{3}$. Стрілками показано непроідентифіковані піки.

Синтез зразків системи загального складу $Y_2R_1O_x$

Дифрактограма цієї системи після завершення процедури синтезу показана на рис.3.5. (значки на графіку 1). Основна кількість максимумів цієї дифрактограми відноситься до структури чистого оксиду Y_2O_3. Останній оксид, як і оксид Sc_2O_3 утворює ОЦК кристалічну комірку, що відноситься до просторової групи симетрії $Ia\bar{3}$. Параметр комірки, утвореної при синтезі структури, за результатами аналізу Рітвельда складає $a = 1.0594(25)$ нм, що узгоджується з параметрами комірки чистого оксиду Y_2O_3. ($a = 1.05961$ нм за літературними даними та $a = 1.05965(15)$ нм, за даними, що отримані для чистого оксиду, використаного для синтезу). На різниці ($I_{\text{exp}} - I_{\text{обч}}$) (графік 2) досить чітко видно три максимуми, які виникають від утвореної фази ВЕО складу *R* (ГЦК структура $NaCl$, індекси *(111), (200)* та *(220)*) та декілька непроідентифікованих піків (позначені *(?)*). Подібна дифракційна картина спостерігалась для системи $Sc_2R_1O_x$ (рис.3.2), але в попередньому випадку інших фаз, крім основного оксиду Sc_2O_3 та ГЦК фази, складу *R* за даними дифракції не було виявлено.

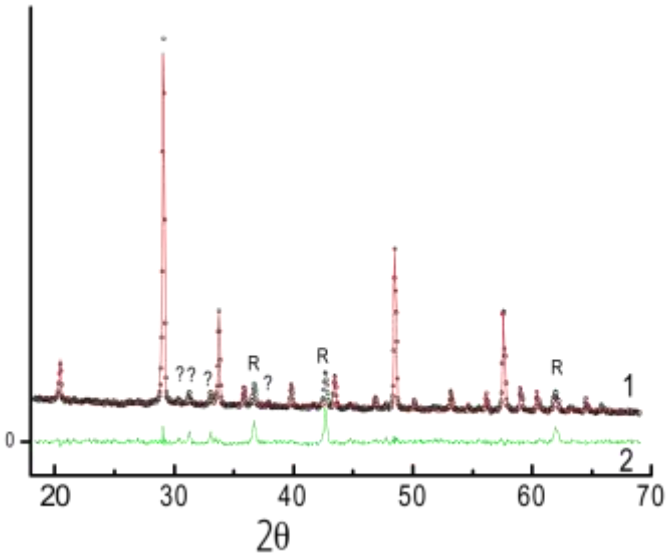

Рис.3.5. Результати досліджень системи складу $Y_2R_1O_x$: 1 – дифрактограма від зразка після відпалу при $1100^{\circ}C$ (значки) та результат аналізу цієї дифрактограми з використанням методу Рітвельда (червона лінія); 2 – різниця між експериментальними та обчисленими інтенсивностями (зелена лінія); (R) – дифракційні максимуми ВЕО $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$; $(?)$ – непроідентифіковані максимуми.

Синтез зразків системи загального складу $Y_2R_yO_x$ *та* $In_2R_yO_x$ ($y < 0.1$).

Дифрактограми зразків цього складу показані на рис.3.6: рис.3.6,а – $Y_2R_yO_x$, та рис.3.6,б – $In_2R_yO_x$. Обидва зразки характеризуються утворенням структури чистих оксидів з ПГС $Ia\bar{3}$. Параметри комірки після уточнення Рітвельда складають $= 1.05932(31)$ нм та $= 1.011768(49)$ нм, відповідно для $Y_2R_yO_x$ *та* $In_2R_yO_x$. За літературними даними ці значення є рівними $a = 1.05961$ нм та $a = 1.01170$ нм, відповідно для Y_2O_3 та In_2O_3. Тобто параметри комірки оксидів відпалених складів практично відповідають параметрам комірки чистих оксидів.

На дифрактограмі зразка $Y_2R_yO_x$ можна спостерігати досить слабкі максимум в околі розміщення дифракційних піків *(111)* та *(200)* ГЦК фази, R-BEO. Їх інтенсивність значно менша, ніж у випадку системи O_{21x}, що може розглядатися як результат меншої кількості утвореної фази BEO. Інших максимумів, як у попередньому випадку для цієї фази, не виявлено. Це може бути також наслідком меншого відносного вмісту компонентів R.

У випадку системи $In_2R_yO_x$ ніяких прикмет наявності R-BEO не встановлено, а на графіку ($I_{\text{exp}} - I_{\text{обч}}$) (графік 2 на рис.3.6,б) спостерігаються тільки "залишки" в області інтенсивних дифракційних максимумів, що відповідають чистому оксиду In_2O_3. Але збіг параметру комірки для фази In_2O_3 у синтезованій системі та використання структурних даних про цю систему при описі експериментальних дифрактограм дає підстави вважати, що складові R-BEO нерозчинні у оксиді In_2O_3 і не утворюють з нею будь-яких сполук. Скоріш за все, відсутність навіть слідів дифракційних максимумів може бути наслідком малого вмісту утвореної R-BEO та особливостями її структури, наприклад малим розміром зерен.

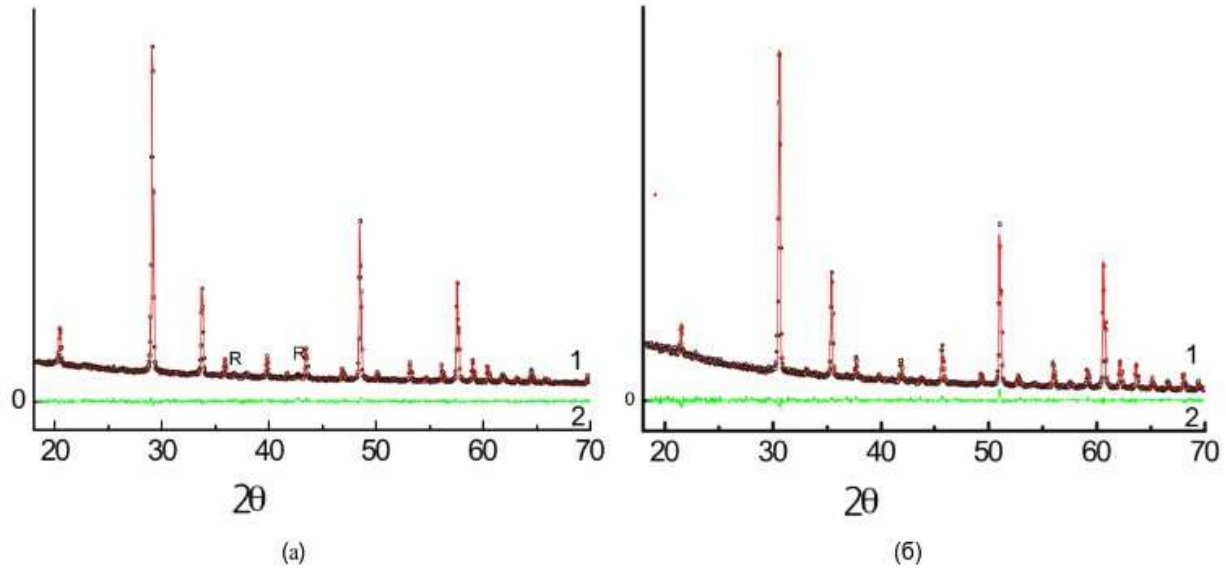

Рис.3.6. Результати досліджень систем складу $Y_2R_yO_x$ (а) та $In_2R_yO_x$

(y < 0. 1) (б): 1 – дифрактограма від зразка після відпалу при $1100^{\circ}C$ (значки) та результат аналізу цієї дифрактограми з використанням методу Рітвельда (червона лінія); 2 – різниця між експериментальними та обчисленими інтенсивностями (зелена лінія); (R) – дифракційні максимуми ВЕО $Co_{0,2}Cu_{0,2}Mg_{0,2}Ni_{0,2}Zn_{0,2}O$.

3.2. Обговорення отриманих результатів

Використані для синтезу оксиди мають валентність (3+) для Me та (2+) для катіонних складових R-ВЕО. Саме це є першою умовою утворення шпінельної структури. При синтезі було встановлено, що шпінель, як основна фаза, утворюється тільки в системах $Me^{3+}_2R^{2+}_1O_{1\ x}$ при $Me^{3+} = Cr^{3+}$та Ga^{3+}.

В наявних літературних даних можна знайти інформацію, що шпінельна структура у ВЕО типу $Me^{3+}_2R^{2+}_1O_{1\ 4}$ утворюється у випадку $Me^{3+} = Cr^{3+}$та Al^{3+}, а R дещо відрізняється від складу, використаного в роботі ($=$ ($Mg,\ Cr,\ Mn,\ Co,\ Fe,\ Ni,\ Cu,$ та/або Zn) [17, 26]. Температура, при якій синтезовані однофазні зразки складає $1250^{\circ}C$ і вище. Такі ж високі температури твердофазного синтезу необхідні для ВЕО не тільки шпінельних структур, а й більшості інших відомих структур. Зважившись на те, що при $Me^{3+} = Al^{3+}$, структура оксиду Al_2O_3 руйнується при температурі синтезу $1100^{\circ}C$, можна очікувати, що структура шпінелі буде утворена при більш високій температурі синтезу, яка не досяжна з використанням використаного обладнання. Однак, ВЕО зі структурою шпінелі при $Me^{3+} = Ga^{3+}$ отримано вперше (принаймні в доступних джерелах такої інформації немає).

У випадку Me зі структурою простих оксидів Me_2O_3 з ПГС $Ia\bar{3}$ для шихти складів $Me^{3+}_2R^{2+}_1O_{1\ x}$ і при меншому вмісті R тип структури не змінюється.

Більше того, виявилось, що параметри комірки оксидів у сумішах досить

слабко (майже в межах похибок) змінюються після синтезу. Це може означати, що відповідні оксиди є досить стійкими, а розчинність в них складових компоненту R досить мала, або практично нульова.

В таб.3.1 наведено ентальпії утворення оксидів Me_2O_3, їх температури топлення та іонні радіуси Me^{3+} для координаційного числа 6. З наведених даних видно, що ентальпія утворення оксидів Sc_2O_3 та Y_2O_3 приблизно в 1.7 рази вища, ніж ентальпія утворення оксидів Cr_2O_3 та Ga_2O_3, а для Al_2O_3 перевищення цього значення складає величину приблизно 1.4 рази. Тому, можна припускати, що стійкість оксидів скандію та ітрію по відношенню до взаємодії з комплексом R може бути обумовлена досить високою стійкістю цих оксидів. Отже, щоб утворити ВЕО, потрібно зруйнувати вихідний оксид, а вже потім сформувати структуру ВЕО в нашому випадку – структуру шпінелі.

Таб. 3.1.

Ентальпії утворення ΔH оксидів Me_2O_3, та їх температури топлення $T_{пл}$ [33], іонні радіуси Me^{3+} для координаційного числа 6, $r_{Me^{3+}}$, [34] та обчислене відношення $\frac{r_{Me^{3+}}}{r_{O^{2-}}}$ для $r_{O^{2-}} = 0.138$ нм [34].

Оксид	Al_2O_3	Sc_2O_3	Cr_2O_3	Ga_2O_3	Y_2O_3	In_2O_3
$-\Delta H$, *кДж/моль*	1676	1909	1128	1090	1905	926
$T_{пл}$, $^{\circ}C$	2072	2485	2435	1725	2425	1910
$r_{Me^{3+}}$, *нм*	0.0535	0.0745	0.0615	0.0620	0.0900	0.0800
$\frac{r_{Me^{3+}}}{r_{O^{2-}}}$	0.39	0.54	0.45	0.45	0.65	0.56

Таким чином, відповідно виразу (1.1) або (1.2), виграш в ентропії при температурі синтезу не може перевищити значення ентальпії структури шпінелі, і структура залишається сумішшю вихідного оксиду та ВЕО зі структурою кам'яної солі. Частково це підтверджує значення ΔH для оксиду Al_2O_3 у якому оксид ВЕО зі структурою шпінелі ще не утворений, але і вихідний оксид Al_2O_3 вже зруйнований.

Проте ентальпія не єдиний фактор, що може визначати можливості утворення відповідної структури. Іншим фактором, що відіграє в цьому випадку важливу роль, є розмірний фактор. Навіть у простих оксидах, іонні радіуси досить сильно впливають на тип утвореної структури [33]. Наприклад, для координаційного числа (КЧ) з октаедричним оточенням катіону Me^{3+} в структурі шпінелі, оптимальне відношення катіонних та аніонних (кисню) радіусів складає 0.41. В табл.3.1 наведено відношення $\frac{r_{Me^{3+}}}{r_{O^{2-}}}$, обчислене для іонних радіусів катіонів, що містяться в таблиці, та іонного радіусу кисню O^{2-} $r_{O^{2-}} = 0.138$ нм [34]. Як видно з наведених даних, для Me^{3+}, що утворюють структуру шпінелі (хром та галій) або можуть потенційно утворювати цю структуру (алюміній), це відношення досить близьке до оптимального для КЧ $= 6$ та октаедричного оточення (0.41). Для всіх інших катіонів, це відношення значно більше і воно є ближчим до оптимального відношення з КЧ $= 7$ та 8 (0.59 та 0.65, відповідно [33]). Отже, крім термодинамічних параметрів структур, важливу роль в у формуванні бажаної структури ВЕО (у нашому випадку – структури шпінелі) відіграє розмірний фактор.

ВИСНОВКИ

1. Показано, що у системі $Me^{3+}_{2}R^{2+}O_{1\ x}$ при $Me^{3+} = Al^{3+}, Sc^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}$ та Y^{3+} практично однофазна структура шпінелі при максимальній температурі синтезу $= 1100\,^{\circ}C$ утворюється лише при $Me^{3+} = Cr^{3+}$ та a^{3+}. Високоентропійний оксид $Ga_{2\ 1\ x}RO$ зі структурою шпінелі був синтезований вперше.

2. Відпал системи $Me^{3+}_{2}R^{2+}_{1\ x}$ при $Me^{3+} = Sc^{3+}, Y^{3+}$ та n^{3+} при максимальній температурі $= 1100\,^{\circ}C$ призводить до утворення суміші чистого оксиду Me_2O_3 та R-ВЕО зі структурою кам'яної солі. У випадку $Me^{3+} = Al^{3+}$ структура шпінелі не утворюється, але і руйнується структура вихідного оксиду Al_2O_3.

3. Утворення ВЕО зі структурою шпінелі в системі $Me^{3+}_{2}R^{2+}_{1\ x}O$ визначається розмірним фактором та/або стійкістю вихідних оксидів Me_2O_3.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Cantor B., Chang I.T.H, Knight P., Vincent A.J.B. 2004 Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater Sci Eng, 213 375–377.
2. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes / [J. Yeh, S. Chen, S. Lin та ін.]. // Advanced Engineering Materials. – 2004. – №6. – С. 299–303.
3. On the superior hot hardness and softening resistance of $AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni$ high-entropy alloys / [H. Chin-You, J. Chien-Chang, W. Woei-Ren та ін.]. // Materials Science and Engineering : A. – 2011. – №528. – С. 3581–3588.
4. Entropy-stabilized oxides / [C. Rost, E. Sachet, T. Borman та ін.]. // Nature Communications. – 2015. – №6.
5. Zhang R. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties / R. Zhang, M. Reece. // Journal of Materials Chemistry A. – 2019. – №7.
6. The emergent field of high entropy oxides: Design, prospects, challenges, and opportunities for tailoring material properties / [B. Musicó, D. Gilbert, T. Ward та ін.]. // APL Materials. – 2020. – №8.
7. High-Entropy Perovskites as Multifunctional Metal Oxide Semiconductors: Synthesis and Characterization of $(Gd_{0.2}Nd_{0.2}La_{0.2}Sm_{0.2}Y_{0.2}.CoO_3$ / [P. Krawczyk, M. Jurczyszyn, J. Pawlak та ін.]. // ACS Applied Electronic Materials. – 2020. – №2. – С. 3211−3220.
8. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities / [M. Yanjiao, M. Yuan, W. Qingsong та ін.]. // Energy & Environmental Science. – 2021.
9. Abhishek S. High entropy oxides: The role of entropy, enthalpy and synergy / S. Abhishek, B. Breitung, H. Horst. // Scripta Materialia. – 2020. – №187. – С. 43–48.

10. High-Entropy Oxides: Fundamental Aspects and Electrochemical Properties / [S. Abhishek, W. Qingsong, S. Alexander та ін.]. // Advanced Materials. – 2019. – №31.
11. High-entropy fluorite oxides / [J. Gild, S. Mojtaba, J. Braun та ін.]. // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – №38. – С. 3578–3584.
12. High-entropy pyrochlores with low thermal conductivity for thermal barrier coating materials / [L. Fei, L. Zhou, J. Liu та ін.]. // Journal of Advanced Ceramics. – 2019. – №8. – С. 576–582.
13. High-Entropy Layered Oxide Cathodes for Sodium-Ion Batteries / [Z. Chenglong, D. Feixiang, L. Yaxiang та ін.]. // Angew Chem Int Ed Engl. – 2020. – №59. – С. 264–269.
14. A new class of high-entropy perovskite oxides / [J. Sicong, H. Tao, J. Gild та ін.]. // Scripta Materialia. – 2018. – №142. – С. 116–120.
15. Synthesis and microstructure of the $(Co, Cr, Fe, Mn, Ni)_3O_4$ high entropy oxide characterized by spinel structure / [J. Dąbrowa, M. Stygar, A. Mikuła та ін.]. // Materials Letters. – 2018. – №216. – С. 32–36.
16. Entropy Engineering and Tunable Magnetic Order in the Spinel High-Entropy Oxide / [G. H. J. Johnstone, M. U. González-Rivas, K. M. Taddei та ін.]. // American Chemical Society. – 2022. – №144.
17. Tunable magnetic ordering through cation selection in entropic spinel oxides / [B. Musicó, Q. Wright, T. Ward та ін.]. // Physical Review Materials. – 2019. – №3.
18. High-entropy oxides for catalysis: A diamond in the rough / [P. Yingtong, J. Liu, T. Tu та ін.]. // Chemical Engineering Journal. – 2023. – №451.
19. Designing high-entropy rare-earth zirconates with tunable thermophysical properties for thermal barrier coatings / [X. Luo, R. Huang, C. Xu та ін.]. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – №926.
20. High-entropy materials for energy-related applications / [F. Maosen, M. Xiao, Z. Kangning та ін.]. // iScience. – 2021. – №3. – С. 16–20.

21. Abhishek S. Magnetic properties of high entropy oxides / S. Abhishek, R. Kruk, H. Horst. // Dalton Transactions. – 2021. – №6.
22. Recent Progresses in Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysts for Electrochemical Energy Applications / L.Yahao, L. Qingyu, W. Hongqiang, Z. Lei. // Electrochemical Energy Reviews. – 2019.
23. Aiqin Mao, Feng Quan, Hou-Zheng Xiang et al. Facile synthesis and ferrimagnetic property of spinel $(CoCrFeMnNi)_3$ high-entropy oxide nanocrystalline powder // J. of Molecular Structure 1194 (2019) 11-18
24. D. Wang, Z. Liu, S. Du, et al. Low-temperature synthesis of small-sized high-entropy oxides for water oxidation // J. Mater. Chem. A, 2019, 7, 24211.
25. Aiqin Mao, Hou-Zheng Xiang, Zhan-Guo Zhang et al. A new class of spinel high-entropy oxides with controllable magnetic properties // Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 497 , 2020, 165884
26. S. Marik, D. Singh, B. Gonano et al. Enhanced magnetic frustration in a new high entropy diamond lattice spinel oxide. // Scripta Materialia 186 (2020) 366–369.
27. M. Fracchia, M. Manzoli, U. Anselmi-Tamburini, P. Ghigna. A new eight-cation inverse high entropy spinel with large configurational entropy in both tetrahedral and octahedral sites: Synthesis and cation distribution by X-ray absorption spectroscopy // Scripta Materialia 188 (2020) 26–31.
28. B. Liang, Y. Ai, Y. Wang et al. Spinel-Type $(FeCoCrMnZn)_3O_4$ High-Entropy Oxide: Facile Preparation and Supercapacitor Performance // Materials 2020, 13, 5798.
29. Radon, A.; Hawelek, L.; Łukowiec, D.; Kubacki, J.; Włodarczyk, P. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy $(Zn, Fe, Ni, Mg, Cd)Fe_2O_4$ ferrite. Sci. Rep. 2019, 9, 20078.
30. H. Chen, N. Qiu, B. Wu et al. A new spinel high-entropy oxide $(Mg_{0.2}Ti_{0.2}Zn_{0.2}Cu_{0.2}Fe_{0.2})_3O_4$ with fast reaction kinetics and excellent

stability as an anode material for lithium ion batteries. // RSC Adv., 2020, 10, 9736.

31. Rodríguez-Carvajal J. AN INTRODUCTION TO THE PROGRAM FullProf 2000 / Juan Rodríguez-Carvajal. – Gif sur Yvette: Laboratoire Léon Brillouin, 2001. – 139 c.
32. R. Robie, B. Hemingway, and J. Fisher, Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15K and 1bar Pressure and at Higher Temperatures // US Geol. Surv., vol. 1452, 1978.
33. R. D. Shannon. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomie Distances in Halides and Chaleogenides // Acta Cryst., A32, 751, (1976).